

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-248434

(43)Date of publication of application : 04.10.1990

(51)Int.Cl. C08J 5/22

(21)Application number : 01-067587

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1989

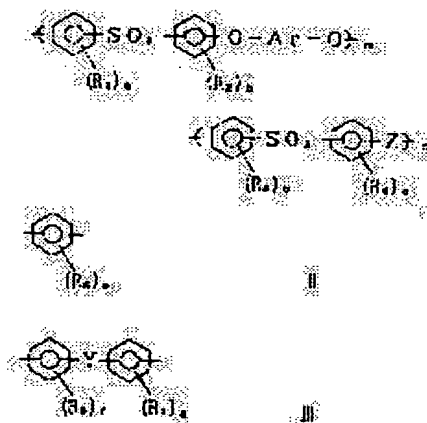
(72)Inventor : SUGAYA YOSHIO
HORIE HIROFUMI
TERADA ICHIRO
JITSUKATA KIYOSHIGE

(54) IMPROVED CATION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cation exchange of excellent processability and high ion permselectivity from a cured mixture of a haloalkylated polysulfone polymer with a sulfonated polysulfone polymer.

CONSTITUTION: This cation exchanger is formed from a cured mixture of a polysulfone polymer having at least one haloalkyl in the molecule with a polysulfone polymer having a sulfonic group and has an ion exchange capacity of 0.5-3.5 milliequivalents/g dry resin. A chloromethyl group ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) is desirable as the haloalkyl group. An aromatic polysulfone block copolymer of formula I is desirable as the polysulfone polymer. In formula I, Ar is formula II, formula III or the like; Y is a single bond, $-\text{O}-$ or the like; Z is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ or the like; R1 to R7 are 1-8C hydrocarbon groups which may be the same or different from each other, a-d are each 0-4; e is 0-3; (f+g) is 0-7; and m/n=100/1-1/10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-248434

⑤Int. Cl. ⁵

C 08 J 5/22

識別記号

101

庁内整理番号

7258-4 F

④公開 平成2年(1990)10月4日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑤4発明の名称 改良された陽イオン交換体

②特 願 平1-67587

②出 願 平 1 (1989) 3 月 22 日

⑦発 明 者 菅 家 良 雄 神奈川県横浜市南区榎町2-78-1

⑦発 明 者 堀 江 浩 文 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1

⑦発 明 者 寺 田 一 郎 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543

⑦発 明 者 實 方 清 成 神奈川県藤沢市藤沢2494-40

⑦出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑦④代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外 2 名

明 細 表

1. 発明の名称

改良された陽イオン交換体

2. 特許請求の範囲

(1) 1 分子中に少なくとも 1 個以上のハロアルキル基を有するポリスルホン系重合体とスルホン酸基を含有するポリスルホン系重合体との混合物が硬化された重合体からなり、イオン交換容量 0.5~3.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂であることを特徴とする陽イオン交換体。

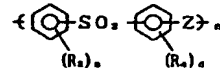
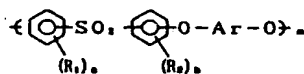
(2) ハロアルキル基を含有するポリスルホン系重合体とスルホン酸基を含有するポリスルホン系重合体及びビルイス酸を含有する溶液から流延、加熱処理された膜厚 100 μ m 以下の陽イオン交換膜であることを特徴とする特許請求項(1)の陽イオン交換体。

(3) ルイス酸がスルホン酸基含有ポリスルホン
重合体の $-SO_3H$ であることを特徴とする特許

請求項(1)又は(2)の陽イオン交換体。


(4) ハロアルキル基を含有するポリスルホン系重合体がクロルメチル(-CH₂Cl)化されたポリスルホン系重合体であることを特徴とする特許請求項(1)～(3)のいずれかの陽イオン交換体。

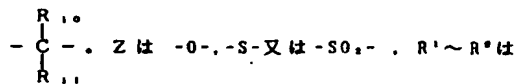
(5) ポリスルホン系重合体が、一般式



(但し、式中Arは , -Y- または



、Y は、単結合、-O- 又は



互いに同一または異なる炭素数 1 ~ 8 の炭

化水素基、 $a \sim d$ は0~4、 e は0~3、
($f + g$)は0~7、($h + i$)は0~5、 R_{10}, R_{11} は水素又は炭素数1~6の炭化水素基、 $m/n = 100/1 \sim 1/10$ を示す。)

で表される芳香族ポリスルホン系ブロック重合体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)~(5)の陽イオン交換体。

3. 発明の詳細な説明

[産業利用分野]

本発明は、混合流体より特定成分を吸着、または透過分離せしめるイオン交換体に関する。

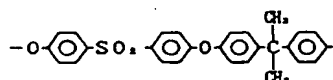
更に詳しくは、海水濃縮等の電気透析や電池セパレータに有用な抵抗の低い陽イオン交換薄膜や、透析に有用なホローファイバー型陽イオン交換膜、高分子カチオンの透過性が大きい多孔性陽イオン交換膜など、加工性の優れた陽イオン交換体に関する。

[従来の技術]

陽イオン交換体として、数多くの文献、特許が報告されているが、最も実用的で有益なもの

一方、限外ろ過膜や逆浸透膜において、機械的強度、加工性の優れたポリスルホン膜が使用され、その透過性改良として、スルホン化ポリスルホン膜が検討されている。

例えば、繰返し単位が



からなるポリスルホンのスルホン化物は、USP 3709841 に記載されており、特開昭50-99973、特開昭51-146379、特開昭61-4505などに、そのようなスルホン化ポリスルホンを、異方性限外ろ過膜上に積層した半透膜が記載されている。

しかしながら、これらのスルホン化ポリスルホン膜は、非架橋であるため、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g樹脂以上では、水溶性になり、またイオン交換容量が低い場合でも、吸水率が高いためイオン選択透過性が低く、従来のスチレンージビニルベンゼン系陽イオン交換膜

として、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化陽イオン交換体がある。これらはその耐薬品性、耐熱性に加え、架橋剤であるジビニルベンゼンの含有量を変えることにより、イオン交換特性や選択透過性を制御できることから、あらゆる用途に対し多種の品種を合成し発展してきた。

しかしながら、新しい用途、例えば、工業塩並の安価な食塩を製造する海水濃縮、レドックフロー電池やメタノール電池用セパレータなど超低抵抗カチオン交換膜のニーズに対し、従来のスチレンージビニルベンゼン系では対応できない欠点がある。即ち抵抗を低下させるには、膜厚を薄くせしめる必要があるが、スチレンージビニルベンゼン系樹脂は、機械的強度、特に脆さがあるため100 μ m以下のイオン交換膜が得られない。更に、スチレンージビニルベンゼン系樹脂は、機械的性質に加え、加工性が悪く、ホローファイバー型や多孔性カチオン交換膜など加工された膜が得られない欠点がある。

に代替できるものではない。

[発明の解決しようとする課題]

本発明は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、加工性の優れた、イオン選択透過性の大きな新規な陽イオン交換体を提供することを目的とする。

本発明は、従来技術では到達しえない、省エネルギー電気透析法や電池用セパレーター、更には、コンパクトでメンテナンスが容易なホローファイバー透析モジュール等に使用できる陽イオン交換膜を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明の上記目的は、1分子中に少なくとも1個以上のハロアルキル基を有するポリスルホン系重合体とスルホン酸基を含有するポリスルホン系重合体との混合物が硬化された重合体からなり、イオン交換容量0.5~3.5ミリ当量/g乾燥樹脂である陽イオン交換体によって達成せしめられる。

本発明の陽イオン交換体は、基本的には、上

記特定の官能基を有するポリスルホン重合体とスルホン酸基を含有するポリスルホン重合体の硬化体からなるが、これは従来の陽イオン交換体とは、格段に優れた特性を有する陽イオン交換体を提供することが出来る。

即ち、従来のスルホン化ポリスルホン重合体は、特開昭61-4505に記載されているように、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g樹脂を超えると、非架橋のため水溶性重合体になりイオン交換体として使用できない。また架橋サイトを有するポリスルホン樹脂としては、末端に-OH基あるいは、 $-C \equiv CH$ 基を含有するものが知られているが、これらの架橋サイトは反応性が低く、スルホン酸基の熱分解温度を超える320~400℃の高温加熱処理が必要とされ、架橋型ポリスルホン系イオン交換膜を製造するための素材として適当でない。

本発明者は、スルホン化ポリスルホン重合体の硬化物について鋭意研究したところ、分子内にハロアルキル基を含有するポリスルホン重合

数 1 ～ 8 の炭化水素基、 $a \sim d$ は 0 ～ 4、 e は 0 ～ 3、 $(f + g)$ は 0 ～ 7、 $(h + i)$ は 0 ～ 5、 R_{10}, R_{11} は水素又は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、 $m/n = 100/0 \sim 1/100$ を示す。))

で表わされる芳香族ポリスルホンを含有する
重合体のスルホン化合物、好ましくは一般式

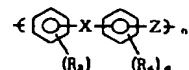
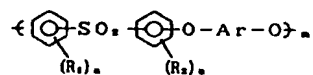
中 X が $-SO_2-$ 、Y が単結合、 $-O-$ 、 $-C-$ 、 $-S-$ 、







-SO₂-, $m/n=100/1 \sim 1/10$ で表わされる芳香族ポリスルホン重合体のスルホン化により得ることができる。

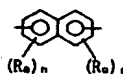
ポリスルホン重合体のスルホン化方法としては、固形のポリスルホン重合体とスルホン化剤と接触せしめる方法も使用されうるが、好ましくは、スルホン化剤に対し安定で、ポリスルホンを溶解する溶剤で溶解せしめ、液状で反応させることが好ましく、そのような溶剤としてハロゲン化炭化水素類、例えば、トリクロロエタ

体を使用することにより、機械的性質、成形加工性、イオン交換特性の優れた陽イオン交換体が製造しうることを見出し、本発明を完成せしめた。

以下に本発明を詳しく説明すると、本発明の陽イオン交換体を構成するスルホン酸基を含有するポリスルホン系重合体としては一般式



(但し、式中Arは , ,  又は , , )



又は異なる単結合， $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO_2-$ ， $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 又は



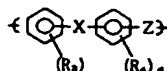
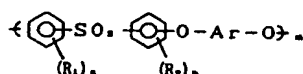
ン、テトラクロロエタン等が使用される。

またスルホン化剤として、濃硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、無水硫酸、無水硫酸トリエチルホスフェート錯体など、制限なく使用できる。

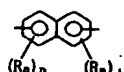
かくして、ポリスルホン溶液にスルホン化剤を添加せしめ、反応温度、反応時間を便宜選定することにより、所望するイオン交換容量を有するスルホン化ポリスルホン重合体が得られる。しかしながら、イオン交換容量が0.5ミリ当量/g樹脂以下では、膜抵抗が著しく高く、また3.5ミリ当量/g樹脂以上では、硬化剤が多量に必要なため、結果として、硬化膜のイオン交換容量の低下を招き、また得られる膜の機械的強度、特に靱性も低下するため、好ましくは、イオン交換容量0.5~3.5ミリ当量/g樹脂、特に0.8~3.0ミリ当量/g樹脂になるように反応させる。

本発明の陽イオン交換体を構成するハロアルキル基を含有するポリスルホン系重合体として

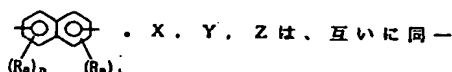
は一般式



(但し、式中Arは $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ 、 $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ 又は



又は



又は異なる単結合、 ---O--- 、 ---S--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---C(=O)--- 又は

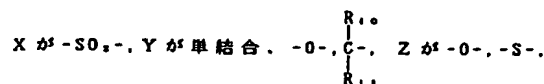


素数1~8の炭化水素基、a~dは0~4、eは0~3、(f+g)は0~7、(h+i)は0~5、R₁₀、R₁₁は水素又は炭素数1~6の炭化水素基、m/n=100/0~1/100を示す。)

上記のポリスルホン系重合体に $\text{---CH}_2\text{I}$ 基を導入する方法としては、粒状の重合体、あるいは膜状成形体と前述したクロルメチル化剤を接触せしめる方法も使用できるが、反応の均一性と成形加工性の良い重合体を得るため、クロルメチル化剤に対し安定で、ポリスルホン系重合体を溶解する溶剤で溶解せしめ、液状で反応させることが好ましい。そのような溶剤として、ハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタン、テトラクロロエタン等が使用される。かくして、ポリスルホン重合体溶液にクロルメチル化剤と塩化スズ等の触媒を添加せしめ、反応温度、反応時間を適宜選定することにより、所望するクロルメチル基含有量を有するクロルメチル化ポリスルホン重合体を得られる。

クロルメチル化スルホン重合体のクロルメチル基含有量としては、次く、スルホン化ポリスルホン重合体の混合における配合比率及びスルホン化ポリスルホン重合体のイオン交換容量により異なるが、0.01ミリ当量/g樹脂以上、好

で表わされる芳香族ポリスルホン系重合体のハロアルキル化合物、好ましくは一般式中、



$\text{---SO}_2\text{---}$ 、m/n=100/1~1/10で表わされる芳香族ポリスルホン重合体のハロアルキル化により得ることができる。

ハロアルキル基としては $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{Cl}$ 、 $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{Br}$ 、 $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{F}$ 、 $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{I}$ が例示されるが反応性から $\text{---CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{---CH}_2\text{Br}$ が好ましく、特に量産性から $\text{---CH}_2\text{Cl}$ が好ましく採用される。

かかるクロルメチル基を導入する方法としては、クロルメチルメチルエーテル、1,4-ビス(クロルメトキシ)ブタン、1-クロルメトキシ-4-クロロブタンおよびホルマリン塩化水素、パラホルムアルデヒド、塩化水素等の求核性クロルメチル化剤を触媒の共存下でポリスルホン系重合体と接触せしめることにより得ることができる。

ましくは0.1ミリ当量/g樹脂以上、特に0.5~3.5ミリ当量/g樹脂のものが使用される。

かくして、本発明の陽イオン交換体を構成するクロルメチル化ポリスルホン重合体と先に述べたスルホン化ポリスルホン重合体は混合せしめるが、その配合率としてはスルホン化ポリスルホン重合体のイオン交換容量の1~200当量%、特に5~50当量%のクロルメチル基を含有するように配合することが、イオン交換容量が大きく、選択性、機械的性質の優れた陽イオン交換体を得るうえで好ましい。

クロルメチル化ポリスルホン重合体とスルホン化ポリスルホン重合体の混合方法は、特に限定されず、既知の混合方法が適用されるが、好ましくは、本発明を構成する2種のポリスルホン重合体の共通溶媒にて、溶解混合することが均一な物性を有する陽イオン交換膜を得るうえで好ましい。

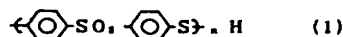
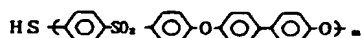
かかる溶媒としては、ジメチルホルムアミ

ド、ジメチルスルフォキシド、N-メチルピロリドン等の単独溶媒の他、水・アセトン混合液、メタノール・テトラヒドロフラン混合液、テトラクロルエタン・アルコール混合液等が例示される。

かくして、クロルメチル化ポリスルホン重合体とスルホン化ポリスルホン重合体の溶液は所望する形状にキャスト・乾燥して成形加工し、陽イオン交換体を得るが、かかる成形加工前ないしは成形加工後に酸と接触せしめることが好ましい。

上記の酸としては、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 FeCl_3 、 TeCl_4 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 ZnCl_2 、 BiCl_3 、 ZnCl_2 等のルイス酸および HF 、 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 H_3PO_4 等のプロトン酸が例示され、クロルメチル化ポリスルホン重合体とスルホン化ポリスルホン重合体の溶液に上記の少なくとも1種の酸を共存させて、キャスト乾燥するか又はクロルメチル化ポリスルホン重合体とスルホン化ポリスルホン重合体の成形加工品に上記の酸に接触せしめることができる。

特開昭61-168629に記載された合成法と同様にして、4,4'-ジフェノールとジハロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホンのユニットからなるプリカーサーを合成し、次いで該プリカーサーとジハロジフェニルスルホンと硫化ナトリウムとを反応し、次式で示される芳香族ポリスルホン-ポリチオエーテルスルホン共重合体Aを得た。



$$m/n = 1/1 \quad \text{固有粘度 } 0.65$$

次に、該共重合体Aは、1,1,2-トリクロルエタンに溶解した後、無水硫酸／トリエチルホスフェートが1/2モル比の錯体を含有するトリクロルエタン溶液と、共重合体Aの1ユニット当たり2当量分の錯体と接触せしめるようにして25℃、100時間反応せしめ、次いで洗浄、乾燥させた。得られたスルホン化共重合体Aのイオン

また、本発明の陽イオン交換体を得る別の好適な手段としては、スルホン化ポリスルホン重合体のイオン交換基を $-\text{SO}_3\text{H}$ として使用することにより、単にクロルメチル化ポリスルホン重合体とスルホン化ポリスルホン重合体の溶液からキャスト・乾燥した成形加工品を180～300℃で好ましくは220～250℃にて加熱することにより、溶媒に不要な硬化された陽イオン交換体を得ることができる。

かくして得る本発明の陽イオン交換体は、便宜溶液、例えば食塩水溶液等でイオン交換基に水和せしめて使用される。特に本発明の陽イオン交換体が100μm以下の膜状成形品では、電気透折用隔膜、電池用セパレーター、拡散透折用隔膜等の分離膜として使用することができる。次に本発明を実施例により説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。

【実施例】

実施例1

交換容量は、2.05ミリ当量/g樹脂であった。

一方、共重合体Aを1,1,2,2-テトラクロルエタンに溶解した後、クロルメチルエーテル、無水塩化スズを添加し、108℃、4時間反応せしめた後、メチルアルコールで凝集・洗浄し、クロルメチル基含有量が2.2ミリ当量/g樹脂でのクロルメチル化共重合体Aを得た。

かくして得た、スルホン化共重合体A 75重量部と上記クロルメチル化共重合体A 25重量部をN-メチルピロリドンに溶解し、固形分濃度20重量%の溶液を得た。次いで該ポリマー溶液をガラス板上に流延し、260℃1時間加熱処理せしめ、膜厚25μmの陽イオン交換膜を得た。

かくして得られた陽イオン交換膜は、0.5N-NaCl溶液中の交流抵抗は0.6Ωcm²、Na⁺輸率は0.95であった。該膜はN-メチルピロリドンに浸漬したが溶解しなかった。

比較例1

実施例1においてスルホン化共重合体をNa型に中和した以外全く同様にして陽イオン交換膜

を得た。

かくして得られた膜は、交流抵抗は $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ 、 Na^+ 輸率は0.94であったが該膜をN-メチルピロリドンに浸漬したところ溶解した。

【発明の効果】

本発明の陽イオン交換体は、架橋されたスルホン化ポリスルホン重合体からなることを特徴としている。このため、硬化剤の種類、硬化剤の配合量、硬化条件により、固定イオン濃度の制御、すなわち、用途に応じて、最適な選択透過性を有する陽イオン交換膜を得ることができるとともに、有機溶媒に対する耐性が改善される。

また、本発明では、架橋剤としてクロルメチル化されたポリスルホン共重合体を使用することを特徴としているため、ポリスルホン重合体本来の、成形加工性、機械的強度、耐熱性、耐薬品性を損なうことなく架橋することができる。特にポリスルホン重合体として、反応性が異なるユニットを有するブロック共重合体を使

用した場合、スルホン酸基又は架橋サイトのクロルメチル基が、特定の部位に導入される結果、イオン交換容量が高く、架橋密度が高くとも、機械的強度の大きな強靱な膜が得られるという特徴がある。

更にスルホン化共重合体と硬化剤を含有した溶液からキャスト製膜できるので、膜厚の薄いイオン交換膜が得られ、また多孔性基材や、他の高分子膜上に塗布、乾燥することにより、容易に複層イオン交換膜が得られる特徴を有する。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 萩 西 篤 夫